

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 972 765 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2000 Patentblatt 2000/03

(51) Int. Cl.⁷: C07D 213/06

(21) Anmeldenummer: 99112438.9

(22) Anmeldetag: 30.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

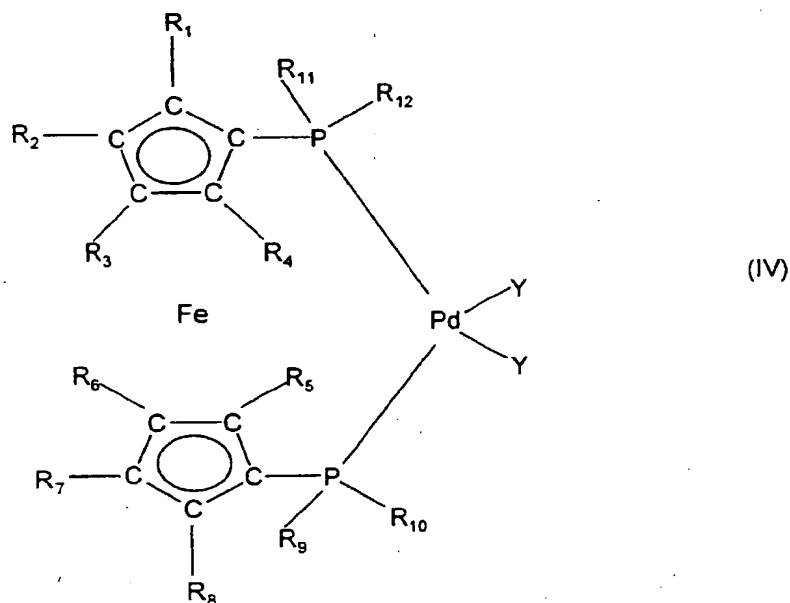
(72) Erfinder:
• Nörenberg, Antje, Dr.
64572 Büttelborn (DE)
• Haber, Steffen, Dr.
61462 Königstein (DE)
• Meudt, Andreas, Dr.
65439 Flörsheim-Weilbach (DE)

(30) Priorität: 11.07.1998 DE 19831246

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Arylpyridinen

(57) 2-, 3- oder 4-Arylpyridine werden hergestellt, indem ein Halogenpyridin mit einer Arylgrignardverbindung, wobei Halogen Chlor oder Brom bedeutet, in Gegenwart eines Palladiumkatalysators der Formel (IV)



umgesetzt wird.

EP 0 972 765 A1

Beschreibung

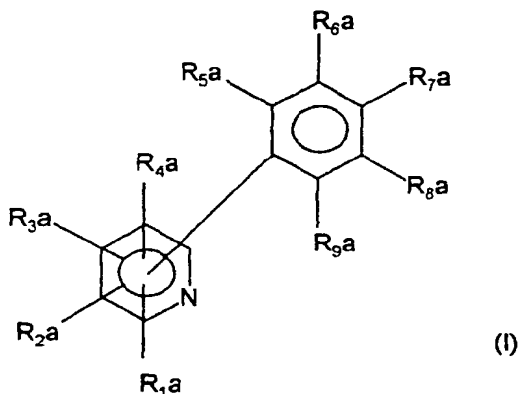
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Arylpyridinen aus Halogenpyridinen und Arylgrignardreagenzien mit einem Phosphino-palladium-ferrocen-Katalysator. Arylpyridine haben technische Bedeutung als Wirkstoffvorprodukte für den Agrobereich.

[0002] Eine häufig angewandte Methode zur Synthese von Arylpyridinen im Labormaßstab sind palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen, bei der Iod- und Bromaromaten mit metallorganischen Arylderivaten, insbesondere Arylboronsäuren oder Arylgrignardreagenzien in Gegenwart von Palladium- oder Nickelkatalysatoren umgesetzt werden. Beispiele, die diese Methodik beschreiben, findet man beispielsweise in E. Negishi, F.-T. Luo, R. Frisbee, H. Matsushita, Heterocycles 18, 1982, 117; T. Sakamoto, Y. Kondo, N. Murata, H. Yamanaka, Tetrahedron 49, 1993, 9713, EP 0 834 508 A1 und WO 96/21647.

[0003] Trotz der Vielzahl von Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Synthese von Arylpyridinen in Gegenwart von Nickel- bzw. Palladiumkatalysatoren sind bisher keine Beispiele für eine größere technische Umsetzung der Methoden bekannt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die beschriebenen Katalysatorsysteme häufig nur mit nicht ökonomischen Katalysatormengen oder geringen Selektivitäten, d.h. hohen Raten an Dimerisierungsprodukten, einsetzbar sind. Ansonsten müssen große Mengen an Katalysator - allgemein > 1 mol % - zugesetzt werden, um technisch nutzbare Umsätze zu erzielen. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsgemische ist zudem kein einfaches Katalysatorrecycling möglich, so daß Katalysatorkosten in der Regel eine technische Realisierung verhindern.

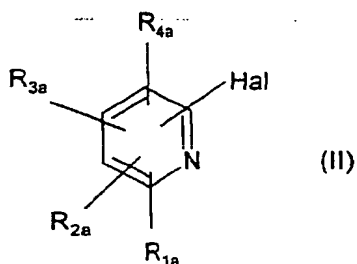
[0004] Außerdem beobachtet man bei der Suzuki-Kupplung substituierter Biphenyle mit gängigen Katalysatorsystemen, wie Pd(OAc)₂/Triphenylphosphan-Gemischen, als Nebenreaktion Arylübertragungen (D.F. O'Keefe et al., Tetrahedron Letters 1992, 6679).

[0005] Aus den genannten Gründen ist es von großem industriellem Interesse, bessere, technisch nutzbare Katalysatorsysteme für die Synthese von Arylpyridinen, insbesondere für die Arylierung von ökonomisch günstigen Brom- und Chlorpyridinen zu finden. Es bestand somit ein großer Bedarf nach einem Verfahren, das die beschriebenen Nachteile vermeidet und Arylpyridine in hoher Reinheit in technisch einfacher Weise zugänglich macht. Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Arylpyridinen der Formel (I)

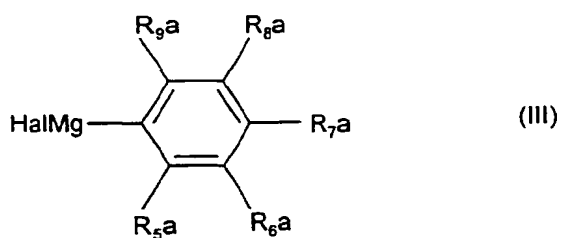


worin

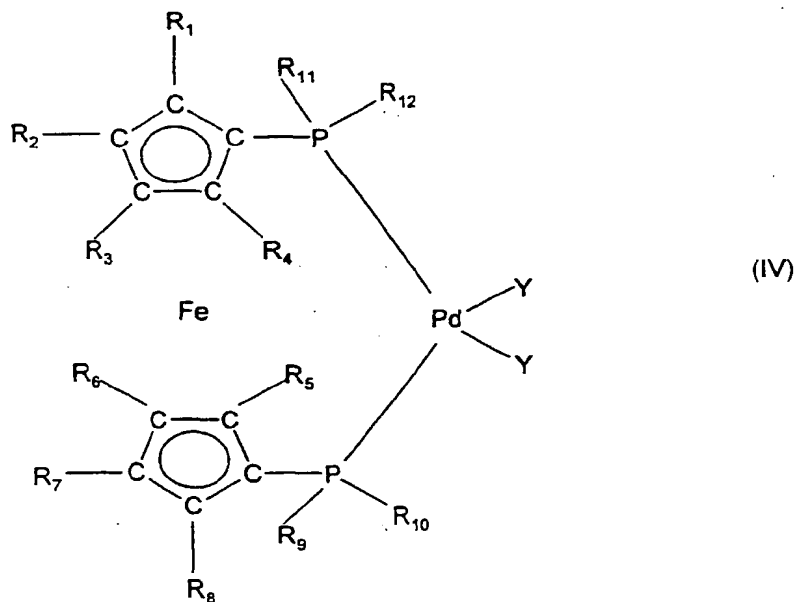
R_{1a} bis R_{9a} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Acyloxy, O-Phenyl, O-Benzyl, Aryl, Heteroaryl, F, Cl, NO₂, CN, SO₂R, SOR, wobei R Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, F oder C_nF_{2n+1} mit n = 1 bis 12, ist, NH(C₁-C₆-alkyl), N(C₁-C₆-alkyl)₂, CH=N(C₁-C₆-alkyl), CX₃, wobei X F, Cl oder Br ist, COO-(C₁-C₁₂-alkyl), CO-(C₁-C₁₂-alkyl), CO-Phenyl, COO-Phenyl, CON(C₁-C₈-alkyl)₂, CONH(C₁-C₈-alkyl), CHCHCOO-(C₁-C₁₂-alkyl), PO(Phenyl)₂, PO-(C₁-C₈-alkyl)₂ oder PO₃-(C₁-C₈-alkyl)₂ haben, dadurch gekennzeichnet, daß ein Halogenpyridin der Formel (II)



mit einer Arylgrignardverbindung der Formel (III)



worin Hal für Chlor oder Brom steht, in Gegenwart eines Palladiumkatalysators der der Formel (IV)



worin

55 R₁ bis R₈ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₅-C₈)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor, NH₂, NH-(C₁-C₄-Alkyl), N(C₁-C₄-alkyl)₂, CO₂-Alkyl-(C₁-C₄) oder Phenyl bedeuten, oder R₁ und R₂, oder R₂ und R₃, oder R₃ und R₄; und/oder R₅ und R₆, oder R₆ und R₇, oder R₇ und R₈ zusammen einen aliphatischen oder aromatischen Ring bilden,

R₉ bis R₁₂ gleich oder verschieden sind und C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder Aryl, das durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Halogen substituiert sein kann, bedeuten, und Y ein Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, umgesetzt wird.

- 5 [0006] Die Verbindung der Formel (I) kann ein 2-, 3- oder 4-Arylpyridin sein.
 [0007] Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin R_{1a} bis R_{9a} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Acyloxy, F, Cl, CN, O-Phenyl, Phenyl, ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N, COO-(C₁-C₈-alkyl), CO-(C₁-C₈-alkyl), CHCHCOO-(C₁-C₈-alkyl), CONH(C₁-C₄-alkyl) oder CON(C₁-C₄-alkyl)₂ bedeuten.
 10 [0008] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin

R_{1a} bis R_{9a} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, CN, COO(C₁-C₄-alkyl), Phenyl, Thiophenyl, Furanyl, Imidazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Oxazolyl, 4,5-Dihydrooxazolyl, Pyridyl, CONH(C₁-C₂-alkyl), CON(C₁-C₂-alkyl)₂, F oder Cl bedeuten.

- 15 [0009] Von ganz besonderem Interesse ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Phenylpyridin.
 [0010] Bevorzugt sind Katalysatoren der Formel (IV), worin R₁ bis R₈ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, (C₅-C₆)-Cycloalkyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, NH(C₁-C₂-alkyl), N(C₁-C₂-alkyl)₂, Phenyl,

20 und R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Fluorphenyl oder (C₁-C₄)-Alkoxyphenyl bedeuten, und Y für Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Acetat, Propionat, Benzoat, Sulfat, Hydrogensulfat, Nitrat, Phosphat, Tetrafluorborat, Tosylat, Mesylat, Acetylacetonat, Hexafluoracetylacetonat oder Pyrazolyl steht.

- [0011] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV) worin R₁ bis R₈ für H, Methyl oder Phenyl, und R₉
 25 bis R₁₂ für Phenyl, Toly, Xylyl, Fluorphenyl oder Methoxyphenyl stehen.
 [0012] Ganz besonders bevorzugt sind

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)-chlorid (= Pd (dppf)Cl₂),
 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)-chloride • Dichlormethan und
 30 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)-bromid.

[0013] Der Katalysator wird, bezogen auf Halogenpyridin der Formel (II), zweckmäßig in der 0,00001 bis 1-fachen, vorzugsweise in der 0,0001 bis 0,1-fachen, insbesondere in der 0,0001 bis 0,08-fachen, molaren Menge eingesetzt. Der Katalysator wird vorzugsweise in homogener Phase eingesetzt.

35 Als Lösungsmittel finden generell inerte organische Lösungsmittel Verwendung. Bevorzugt werden aromatische, polar aprotische Lösungsmittel, wie Alkyl-, Dialkyl- oder Trialkylbenzole, oder Ether, wie Tetrahydrofuran, tert. Butylmethylether oder Diethylether, eingesetzt.

[0014] Die eingesetzten Palladiumkatalysatoren können vor der erfindungsgemäßen Umsetzung synthetisiert werden, sie können jedoch auch in situ ohne Verlust an katalytischer Aktivität erzeugt werden. Die Synthese des Katalysators erfolgt z.B. analog zu A. W. Rudie, D. W. Lichtenberg, M. L. Katcher, A. Davison, Inorg. Chem. 17, 1978, 2859.

40 [0015] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C durchgeführt. Bevorzugt sind Temperaturen von 60 bis 180°C, insbesondere 60 bis 100°C.

[0016] Von besonderem Vorteil ist die Dosierung der Grignardkomponente, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, zum Halogenaromaten und dem Katalysator in einem für alle Reaktionspartner inerten Lösungsmittel. Als inerte
 45 Lösungsmittel kommen vorzugsweise die vorstehend für den Katalysator genannten in Betracht.

[0017] Die eingesetzten Grignardverbindungen werden vorteilhaft als 15 bis 40 gew.-%ige Lösungen in Tetrahydrofuran eingesetzt. Von besonderem Vorteil sind 20 bis 35 gew.-%ige Lösungen in Tetrahydrofuran.

Die molaren Mengenverhältnisse zwischen den Halogenpyridinen der Formel (II) und den Grignardverbindungen der Formel (III) betragen zweckmäßig 1:1 bis 1:1,3, vorzugsweise 1:1,001 bis 1:1,01.

50 [0018] Besonders 2-Phenylpyridin und dessen Derivate können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in Ausbeuten größer als 95 % und mit Umsätzen und Selektivitäten > 98 % hergestellt werden. Nebenprodukte während der Reaktion, gebildet durch Dimerisierung der Grignardkomponente oder Dimerisierung der Halogenpyridine oder durch Folgereaktionen der 2-Phenylpyridine mit überschüssigem Grignardreagenz, werden nur in untergeordnetem Maßstab (< 1 %) beobachtet.

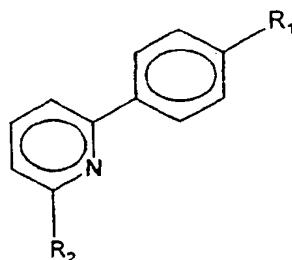
55 [0019] Die als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Beispiel 1

[0020] 216,5 g (3,0 mol) Tetrahydrofuran (THF), 113,5 g (1,0 mol) 2-Chlorpyridin und 0,24 g Pd(dppf)Cl₂ (0,03 Mol-%) werden in einem Kolben vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erhitzt. Man dosiert langsam 510 g Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF (27 %ig) zu und kühlt von außen, damit die Temperatur von 50°C nicht überschritten wird. Anschließend rührt man 90 min bei dieser Temperatur nach. Man hydrolysiert langsam mit 250 g Wasser und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase mit 250 ml tert.-Butylmethylether ausgerührt. Nach erneuter Phasentrennung werden die organischen Phasen vereinigt und das Reaktionsgemisch bei 150 mbar eingeeengt. Anschließend destilliert man bei Normaldruck, bis eine Sumpftemperatur von 80°C erreicht ist. Der Destillationsrückstand wird bei 10 mbar destilliert. Man erhält 152,0 g 2-Phenylpyridin (98,1 %), Gehalt 98,7 % (laut GC).

Beispiele 2 bis 4

[0021] Analog zu Beispiel 1 werden aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen erfindungsgemäß folgende Verbindungen synthetisiert:

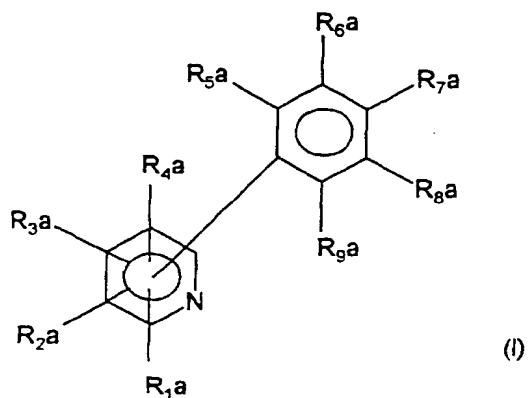


Beispiele	R ₁	R ₂
2	Cl	H
3	H	CH ₃
4	CH ₃	CH ₃

[0022] Die Ausbeuten betragen jeweils > 95 % und die Selektivität (laut GC) größer als 98%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Arylpyridinen der Formel (I)

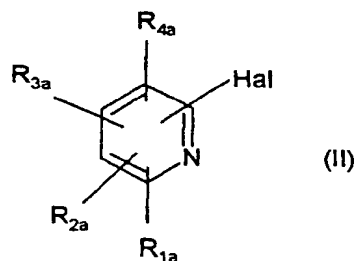


(I)

worin

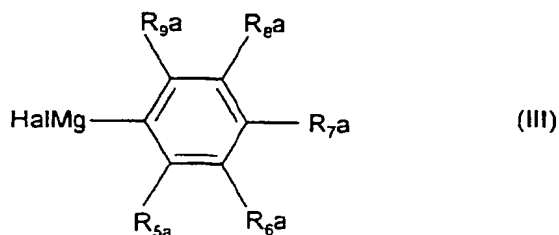
R_{1a} bis R_{9a} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Acyloxy, O-Phenyl, O-Benzyl, Aryl, Heteroaryl, F, Cl, NO₂, CN, SO₂R, SOR, wobei R Aryl, F oder C_nF_{2n+1} mit n = 1 bis 12, ist, NH(C₁-C₆-alkyl), N(C₁-C₆-alkyl)₂, CH=N(C₁-C₆-alkyl), CX₃, wobei X F, Cl oder Br ist, COO-(C₁-C₁₂-alkyl), CO-(C₁-C₁₂-alkyl), CO-Phenyl, COO-Phenyl, CON(C₁-C₈-alkyl)₂, CONH(C₁-C₈-alkyl), CHCHCOO-(C₁-C₁₂-alkyl), PO(Phenyl)₂, PO-(C₁-C₈-alkyl)₂ oder PO₃-(C₁-C₈-alkyl)₂ haben,

dadurch gekennzeichnet, daß ein Halogenpyridin der Formel (II)



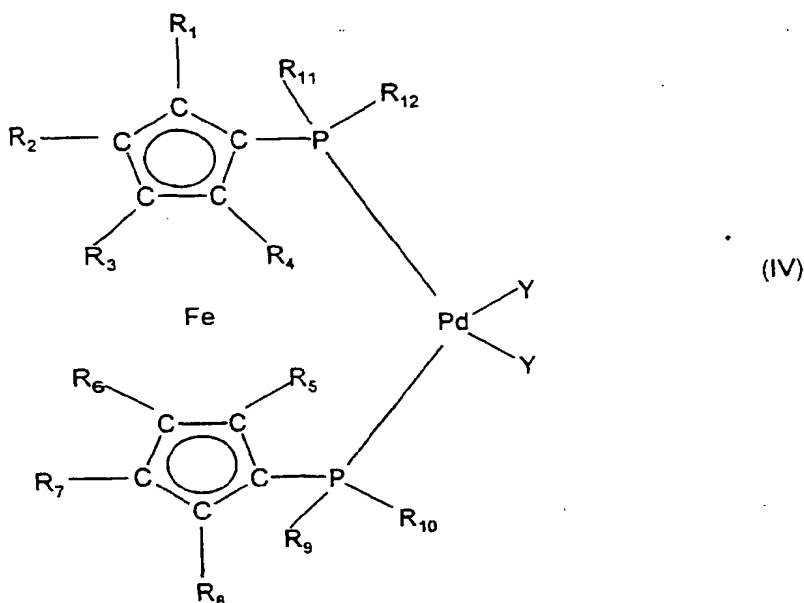
(II)

mit einer Arylgrignardverbindung der Formel (III)



(III)

worin Hal für Chlor oder Brom steht, in Gegenwart eines Palladiumkatalysators der der Formel (IV)



worin

R_1 bis R_8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_5-C_8) -Cycloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Fluor, NH_2 , $NH-(C_1-C_4)$ -Alkyl, $N(C_1-C_4)$ -alkyl) $_2$, CO_2 -Alkyl- (C_1-C_4) oder Phenyl bedeuten, oder R_1 und R_2 , oder R_2 und R_3 , oder R_3 und R_4 ; und/oder R_5 und R_6 , oder R_6 und R_7 , oder R_7 und R_8 zusammen einen aliphatischen oder aromatischen Ring bilden,

R_9 bis R_{12} gleich oder verschieden sind und C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl oder Aryl, das durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy und Halogen substituiert sein kann, bedeuten, und

Y ein Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R_{1a} bis R_{9a} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_2-C_8 -Alkynyl, C_1-C_8 -Alkoxy, C_1-C_8 -Acyloxy, F, Cl, CN, O-Phenyl, Phenyl, ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N, $COO-(C_1-C_8)$ -alkyl, $CO-(C_1-C_8)$ -alkyl, $CHCHCOO-(C_1-C_8)$ -alkyl, $CONH(C_1-C_4)$ -alkyl oder $CON(C_1-C_4)$ -alkyl) $_2$ bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R_{1a} bis R_{9a} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, CN, $COO(C_1-C_4)$ -alkyl, Phenyl, Thiophenyl, Furanyl, Imidazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Oxazolyl, 4,5-Dihydrooxazolyl, Pyridyl, $CONH(C_1-C_2)$ -alkyl, $CON(C_1-C_2)$ -alkyl) $_2$, F oder Cl bedeuten.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) 2-Phenylpyridin ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung der Formel (IV)

R_1 bis R_8 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, (C_5-C_6) -Cycloalkyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, $NH(C_1-C_2)$ -alkyl, $N(C_1-C_2)$ -alkyl) $_2$, Phenyl, und R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Fluorphenyl oder (C_1-C_4) -Alkoxyphenyl bedeuten, und Y für Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Acetat, Propionat, Benzoat, Sulfat, Hydrogensulfat, Nitrat, Phosphat,

Tetrafluoroborat, Tosylat, Mesylat, Acetylacetonat, Hexafluoracetylacetonat oder Pyrazolyl steht.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung der Formel (IV)

R₁ bis R₈ für H, CH₃ oder Phenyl, und R₉ bis R₁₂ für Phenyl, Toly, Xyl, Fluorphenyl oder Methoxyphenyl stehen.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der Formel (IV)

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)-chlorid,
1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)-chlorid • Dichlormethan oder
1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)-bromid ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der Formel (IV) in einer 0,00001 bis 1-fachen, vorzugsweise 0,0001 bis 0,1-fachen, molaren Menge, bezogen auf das Halogenpyridin der Formel (II), eingesetzt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem aromatischen, polar aprotischen Lösungsmittel oder einem Ether durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Arylgrignardverbindung der Formel (III) in einem inerten Lösungsmittel gelöst und zu dem Halogenpyridin der Formel (II) und dem Katalysator der Formel (IV) zudosiert wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 2438

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	RIGUET E ET AL: "Palladium-Catalyzed Selective Synthesis of Unsymmetrical Biaryls from Aryl Halides or Triflates and Organomanganese Reagents" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 38, Nr. 25, 23. Juni 1997 (1997-06-23), Seite 4397-4400 XP004073770 ISSN: 0040-4039 * Tabelle II *	1-10	C07D213/06
Y,D	WO 96 21647 A (BASF AG ; SCHAEFER PETER (DE); HAMPRECHT GERHARD (DE); HEISTRACHER) 18. Juli 1996 (1996-07-18) * Seite 31-32 *	1-10	
Y	KAMIKAWA T ET AL: "Control of Reactive Site in Palladium-Catalyzed Grignard Cross-Coupling of Arenes Containing both Bromide and Triflate" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 38, Nr. 40, 6. Oktober 1997 (1997-10-06), Seite 7087-7090 XP004090426 ISSN: 0040-4039 * Tabelle 1 *	1-10	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 3, 17. Januar 1994 (1994-01-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 30634, BUMOGIN, N. A. ET AL: "Palladium-catalyzed synthesis of 3-alkyl- and 3-arylpyrroles" XP002116502 * Zusammenfassung * & ZH. ORG. KHIM. (1993), 29(1), 162-4 , -/-	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 24. September 1999	Prüfer Steendijk, M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 2438

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 5, 3. Februar 1992 (1992-02-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 40986, KATAYAMA, TATSUO ET AL: "Selective monoalkylation and arylation of dichlorobenzenes by palladium-catalyzed Grignard cross-coupling" XP002116503 * Zusammenfassung * & CHEM. LETT. (1991), (11), 2073-6 , -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 24. September 1999	Prüfer Steendijk, M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1509 03 82 (PctC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2438

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9621647 A	18-07-1996	DE 19500760 A	18-07-1996
		AT 170843 T	15-09-1998
		AU 4437096 A	31-07-1996
		BR 9606905 A	21-10-1997
		CA 2209493 A	18-07-1996
		CN 1172477 A	04-02-1998
		DE 59600538 D	15-10-1998
		EA 85 B	25-06-1998
		EP 0802904 A	29-10-1997
		HU 9800469 A	29-06-1998
		JP 10511970 T	17-11-1998

EPO FORM/7046

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)